

粘土的酸处理及其产物的 x 射线衍射测定^{***}

黄继泰 贝逸翎 陈秀琴 洪掌珠

(材料物理化学研究所)

摘要 高岭土、膨润土、伊利石等粘土矿物经一定浓度的硫酸处理后,化学组成发生明显变化,提高酸浓度,粘土的 Al^{3+} 和 OH^- 离子溶出量相对增加, Si/Al 比提高. 不同浓度硫酸溶液处理所得粘土样品的 X 射线衍射图,其 $(00l)$ 和 $(hkl)k=3n$ 的衍射峰强度随酸浓度的提高而减弱,并在酸浓度增至一定值时消失; $k \neq 3n$ 的衍射峰受酸浓度的影响较小. Al^{3+} 溶出造成粘土组成和结构变化,并可引起表面活性变化.

关键词 粘土,高岭土,膨润土,伊利石,酸处理,活化

0 前言

对粘土矿物进行酸处理,能改变粘土的性质,使之具有某种实际用途. 自1906年发现天然酸性白土经酸处理,能显著地提高吸附能力、催化能力以来,以某种产品为目标而进行的粘土酸处理研究,已获得大量具有直接应用价值的成果. 目前,许多以粘土为基本原料的工业产品如吸附剂、催化剂、无碳复写纸显色剂、离子交换剂等,都直接利用这些研究成果,采用酸处理方法而制备.

粘土属于含水的层状结构的硅酸盐矿物,在一定浓度酸的作用下,其化学组成、结构型态都可能发生变化,从而可导致粘土某些性质发生变化,因此研究酸处理过程中,粘土化学组成、结构的变化以及对性能的影响,是开展粘土应用研究的一项重要工作,这方面的研究目前已取得一定进展^[1-5]. 但是,系统探索不同酸处理条件对粘土化学组成、结构和性能的影响,尚未见报导. 本文以福建省闽侯地区高岭土、闽西地区膨润土和闽南地区伊利石类粘土矿物为研究对象,将精选的粘土矿粉用不同浓度的硫酸溶液进行活化处理,并对酸处理土进行化学分析及 X 射线粉晶衍射测定. 实验结果表明,粘土经酸处理后,化学组成发生变化,提高酸浓度,粘土的 Al^{3+} 和 OH^- 溶出量相对增加, Si/Al 比提高. 比较用不同浓度酸溶液处理所得粘土样品的 X 射线粉晶衍射图,其 $(00l)$ 和 $(hkl)k=3n$ 的衍射峰强度,随酸浓度的提高而减弱,并在酸浓度增至

* 本文1991-05-28收到.

** 国家自然科学基金资助项目.

一定值时消失,衍射图中 $k \neq 3n$ 的衍射峰的强度,受酸浓度的影响较小.在酸处理过程中, Al^{3+} 溶出造成粘土化学组成和结构变化,并导致表面活性发生变化.

1 实验部分

1.1 原料

1.1.1 精选高岭土

原矿用水浸泡,水选过筛(325目),浆液调 pH8—9,加入分散剂,充分搅拌后静置,应用沉降分离法分离出 -2μ 粒级,压滤、干燥、粉碎,其主要化学组成列于表1.

表1 精选高岭土主要化学组成

名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Si/Al
含量(wt%)	48.91	33.30	2.59	0.13	1.13	1.30

1.1.2 精选伊利石类粘土

-2μ 伊利石矿粉由我所中试车间提供,其主要化学组成列于表2.

表2 精选伊利石主要化学组成

名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Si/Al
含量(wt%)	51.02	33.39	1.45	0.36	0.56	1.35

1.1.3 精选膨润土

原矿用水浸泡,水选过筛(200目),取固含量为33.3%的浆液6kg,加进含0.5%六偏磷酸钠的溶液中,搅拌5min,静置5min,吸取上层悬浮液,压滤,120℃烘干,粉碎.其化学组成列于表3.

表3 精选膨润土主要化学组成

名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Si/Al
含量(wt%)	62.78	20.07	1.54	0.21	4.59	3.76

1.2 实验方法

取100g 精选土于烧杯中,加入400ml 硫酸溶液,搅匀,移入800ml 烧瓶中,边搅拌边加热回流6h,然后水洗两次,每次用水量3l,分离出沉淀物,干燥、粉碎.改变硫酸浓度,制备用不同酸浓度处理的粘土样品,取样进行化学分析和 X 射线粉晶衍射测定.测定酸处理高岭土600℃失重量.

1.3 实验结果

1.3.1 化学分析

按国家建筑材料工业局部颁标准 JC90-82,对用不同酸浓度处理的高岭土、膨润土、伊利

石取样进行成分分析,结果分别列于表4—6.

表4 酸处理高岭土的主要化学组成

硫酸浓度 (wt%)	化学组成(wt%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Si/Al
10	50.44	33.04	1.52	0.28	0.85	1.35
20	58.63	28.31	1.17	0.24	1.09	1.83
30	63.27	25.64	1.22	0.16	0.61	2.18
40	65.88	21.55	1.12	0.24	0.48	2.70
50	68.32	16.35	0.86	0.20	0.39	3.69
60	76.27	13.66	0.86	0.22	1.12	4.93

表5 酸处理膨润土的主要化学组成

硫酸浓度 (wt%)	化学组成(wt%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Si/Al
10	68.77	17.91	1.14	0.14	4.53	3.39
20	74.77	14.49	1.04	0.16	3.26	4.56
30	83.22	9.02	0.81	0.17	1.43	8.16
40	90.71	3.26	0.69	0.18	1.14	24.51
50	93.84	1.27	0.35	0.14	0.48	65.46
60	94.79	0.38	0.25	0.13	0.46	

表6 酸处理伊利石的主要化学组成

硫酸浓度 (wt%)	化学组成(wt%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Si/Al
10	51.68	32.89	1.21	0.38	0.61	1.38
20	52.40	31.66	0.94	0.36	0.64	1.46
30	54.30	30.81	1.01	0.38	0.51	1.55
40	55.22	29.16	0.86	0.24	0.43	1.67
50	57.93	27.90	0.69	0.24	0.43	1.83
60	63.75	24.44	0.52	0.50	0.35	2.30

1.3.2 x射线粉晶衍射测定

不同酸浓度处理的高岭土、膨润土样品的x射线粉晶衍射图,如图1,2所示.图中0,10,20,30,40,50,60分别表示经浓度为0,10%,20%,30%,40%,50%,60%的硫酸溶液处理的高岭土、膨润土样品的x射线衍射图谱.高岭土的x射线衍射图中出现 $2\theta=8.800$ 的衍射,可能由云母类物质产生,闽侯地区的高岭土含有细粒级的云母类矿物,在沉降分离过程中,未能除去.膨润土的x射线粉晶衍射图,在 $2\theta=26.560$ 出现石英的衍射峰.图3为酸处理伊利石样品的x射线衍射图,由于在不同浓度酸处理的伊利石样品,x射线衍射峰强度变化较小,故图中只标出用0,20%,60%酸浓度处理的三种样品的衍射图.

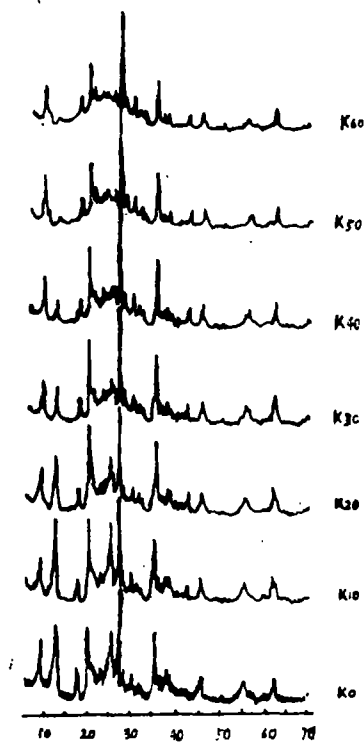


图1 不同酸浓度处理的高岭土 x 射线粉晶衍射图

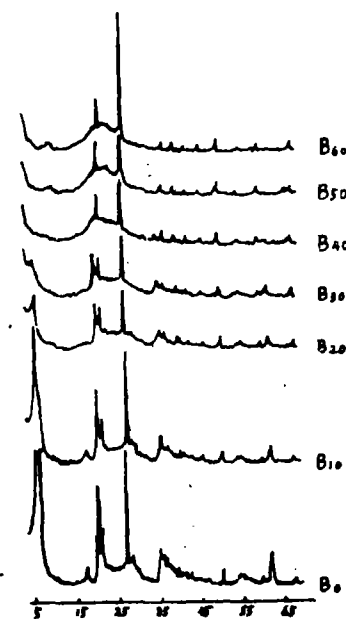


图2 不同酸浓度处理的膨润土 x 射线粉晶衍射图

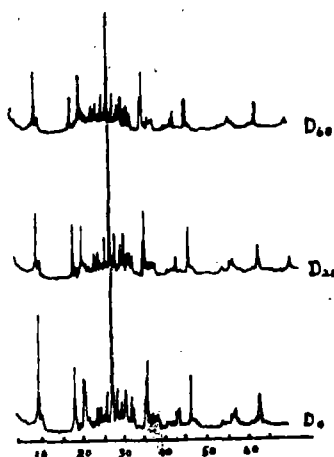


图3 酸处理伊利石样品的 x 射线粉晶衍射图

1.3.3 高岭土600℃失重量测定

取经不同酸浓度处理的高岭土样品10g,于120℃恒温除去吸附水,恒重后,在600℃恒温2h测定失重量,结果列于表7,高岭土在550℃左右脱羟,略去有机物挥发失重的影响,表中所列的失重量,可作为各种样品的相对脱羟量.

表7 酸处理高岭土600℃失重量

硫酸浓度(wt%)	10	20	30	40	50	60
失重量(wt%)	9.61	8.21	6.65	6.55	5.37	4.25

2 讨论

(1)从表4—6的数据,并参考表7数据,可以看出,粘土经酸处理后,化学组成发生变化,提高酸浓度, Al^{3+} 和 OH^- 离子的溶出量相对增加, Si/Al 比提高.

粘土属含水的层状结构的硅酸盐矿物,其结构系由硅氧四面体和铝氧(氢氧)八面体按一定组合形式堆叠而成^[5,6]。硅氧四面体有三个顶点彼此相联,位于同一平面形成六方环分布的二维结构,四面体尖端的一个氧(称活性氧或自由氧)除与四面体中心的一个硅离子相联,得到一个单位正电荷外,尚有一个单位的负电荷未得到中和,必须与四面体片外的其它阳离子相接,这些其它阳离子配位数为六,与氧及氢氧根形成配位八面体,彼此共棱相接构成八面体片,一层八面体片能与一层或二层四面体片相结合,分别构成粘土的1:1或2:1两种层型,高岭土、蒙脱石(膨润土的主要成分)、伊利石分属这两种不同的层型。这些结构层沿C轴指向堆垛相联,便构成粘土化合物的特有结构。所以,不论是高岭土、蒙脱石或伊利石,其基本结构系由两个主要部分组成,即以共价键为主要形式结合的硅氧四面体和以配位键为主要形式结合的铝氧(氢氧)八面体,这两个部分由于结合形式不同,键的稳定性不同,因此,对酸的稳定性亦不同。在酸的作用下,由配位键结合的八面体中心离子较易被溶出,并随酸浓度提高溶出量增大,在 Al^{3+} 溶出过程中,与之组成配位键的 OH^- 离子亦随之溶出。所以,应用一定浓度的硫酸对粘土进行酸处理,可以改变粘土化合物的化学组成。控制不同的酸处理条件,可制备具有不同化学组成的粘土原料。

粘土矿物普遍存在着离子置换,包括异价类质同象置换和等价类质同象置换,这不仅影响到粘土层电荷的分布和补偿,同时能改变粘土的性质并引起晶格畸变,因此,对粘土的酸稳定性有很大影响。本文的实验未涉及这方面内容。

(2)图1—3是经不同浓度硫酸溶液处理的高岭土、膨润土、伊利石的x射线粉晶衍射图。比较各种样品的衍射图,可以看出,随着酸浓度的提高,各衍射峰的衍射强度都相对减弱。变化最明显的是(ool)和(hkl) $k=3n$ 的衍射峰,如高岭土的(001), (002), (060),这些峰相应的 2θ 值为12.18, 24.78, 62.32;膨润土的(001), (003), (060)相应的 2θ 值是5.48, 16.76, 62.04;伊利石的(001), (002), (003),相应的 2θ 值是8.760, 17.640, 26.620,其中高岭土和膨润土衍射峰的强度随酸浓度提高而减弱,并在一定酸浓度下完全消失,如酸浓度大于30%的膨润土样品和酸浓度大于50%的高岭土样品,均不出现(ool)和 $k=3n$ 的衍射峰。图中 $k \neq 3n$ 的其它(hkl)衍射峰,在酸浓度变化时,峰形和衍射强度虽然也明显有变化,但在各种酸处理样品的衍射图中,都能清晰地显示出来。

高岭土、蒙脱石、伊利石属二八面体结构,在三个共棱的八面体中心位置,有两个位置被 Al^{3+} 占据,由于结构层中这些八面体中的阳离子以 $b/3$ 位移,因此 Al^{3+} 对(ool)和 $k=3n$ 的强衍射峰有重要贡献,而 $k \neq 3n$ 的弱峰,主要来自四面体的阳离子和自由氧。在酸处理过程中, Al^{3+} 溶出必然会造成(ool)和 $k=3n$ 衍射峰强度的减弱,但注意到图1、图2中(ool)完全消失时相应样品的铝含量:30%酸处理膨润土的 Al_2O_3 含量为13.66%;50%酸处理高岭土的 Al_2O_3 含量16.58%,与未经酸处理的精选土比较,相当于还有一半左右的 Al^{3+} 离子保留在样品中,因此(ool)和 $k=3n$ 衍射峰的消失并不完全是由于 Al^{3+} 离子量的减少所造成的。在粘土结构中,处于三个共棱八面体中心的两个 Al^{3+} 离子基本等同,但是,当一个 Al^{3+} 被溶出后,另一个就趋于更稳定状态。因此,粘土酸处理过程,随着酸浓度提高, Al^{3+} 离子溶出量增加,其结构形态也逐渐向三个共棱八面体只有一个 Al^{3+} 占据的状态过渡,与这种状态相对应的粘土结构中,共棱八面体有两个空位,这将导致中心阳离子的重新排列,引起c、b轴方向无序,随着酸浓度提高,酸处理土无序性增加,并在一定浓度下,造成(ool)和(hkl) $k=3n$ 的衍射峰的消失。

(3)酸处理过程,粘土中 Al^{3+} 溶出,造成整个粘土结构层电荷增加,为保持电中性,必须从溶液中吸附 H^+ 离子,这就造成结构中 Al^{3+} 离子以及周围吸附 H^+ 离子所形成的路易斯酸结构。因此,应用酸处理方法,可以提高粘土的路易斯酸活性。酸浓度提高, Al^{3+} 溶出量增大,原则上粘土的路易斯活性点增加,但是,从实验结果分析,对不同类型粘土,应控制不同的活化条件,对于高岭土,当硫酸浓度不超过50%时、对于蒙脱石,当硫酸浓度不超过30%时,提高酸浓度,有利于路易斯酸活性点的形成,进一步提高酸浓度,将导致粘土结构破坏。

参 考 文 献

- [1] Kato, Chuzo, *Memories of the school of Science and Engineering*, Waseda University, Tokyo, Japan, 30(1966), 25—37.
- [2] すがわら, ゆじろ, 粘土科学6(1967), 66—73.
- [3] Ончауенко, О. Л., *Коллоидный Журнал*, 35, 3(1973), 467—475.
- [4] 黄继泰、邵 伟, 活性白土性质及若干应用探讨, 华侨大学学报(自然科学版), 11, 3, (1990), 278—283.
- [5] 陈 武、季寿元编, 矿物学导论, 地质出版社出版, (1985), 221—223.
- [6] F. 利鲍著(席耀忠译), 硅酸盐结构化学, (1989), 283—293.

Acid Treatment of the Clay and X-Ray Diffractometric Determination of Its Product

Huang Jitai Bei Yiling Chen Xiuqin Hong Zhangzhu

(Institute of Material Physical Chemistry)

Abstract Obvious changes occur in the chemical composition of such clay minerals as kaolin, amargosite, illite after treating them with sulfuric acid. The increase of acid concentration results in relative increase of Al^{3+} and OH^- stripping in the clay and increase of Si/Al ratio. A comparison is made between x-ray diffractograms of clay specimens treated with sulfuric acid in different concentrations. The diffraction peaks of (ool) and (hkl) $k=3N$ decrease their intensities with the increase of acid concentration and disappear when acid concentration rises to a certain value; while that of $k \neq 3N$ has an intensity less influenced by acid concentration. Al^{3+} stripping results in the changes in chemical composition and structure of the clay and also in the change in surface activity.

Key words clay, kaolin, amargosite, illite, acid treatment, activation